

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121008

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/58
B01J 23/46
B01J 29/12
B01J 29/22
B01J 29/74
B01J 29/87
B01J 29/88
B01J 29/89
C01B 3/32
C10K 3/04
// H01M 8/06
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-308542

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 10.10.2000

(72)Inventor : NOJIMA SHIGERU
YASUTAKE SATONOBU

(54) METHOD OF REMOVING CARBON MONOXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of effectively reducing CO in a gas consisting essentially of gaseous hydrogen to about 10 ppm by avoiding the difficulty of oxygen quantity control.

SOLUTION: In the method of reducing selectively CO in the hydrogen-containing gas, a gas consisting essentially of gaseous hydrogen is introduced onto a catalyst composed of a ruthenium metal component as a catalytic active component and a carrier component at 60-350° C in the molar ratio (oxygen)/(carbon monoxide) of 0.01-0.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-121008
(P2002-121008A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 3/58		C 0 1 B 3/58	4 G 0 4 0
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M 4 G 0 6 9
29/12		29/12	M 4 G 1 4 0
29/22		29/22	M 4 H 0 6 0
29/74		29/74	M 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-308542(P2000-308542)	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成12年10月10日 (2000. 10. 10)	(72) 発明者	野島 繁 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72) 発明者	安武 聡信 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74) 代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 酸素量制御の困難性を回避して、水素ガスを主成分とするガス中のCOについて、10ppm程度にまで効果的に低減する方法を提供する。

【解決手段】 水素含有ガス中の一酸化炭素を選択的に低減する除去方法であって、触媒活性成分であるルテニウム金属成分および担体成分からなる触媒に、温度60～350℃、酸素／一酸化炭素のモル比0.01～0.5にて水素ガスを主成分として含むガスを導入することを特徴とする一酸化炭素の除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素含有ガス中の一酸化炭素を選択的に低減する除去方法であって、触媒活性成分であるルテニウム金属成分および担体成分からなる触媒に、温度60～350℃、酸素／一酸化炭素のモル比0.01～0.5にて水素ガスを主成分として含むガスを導入することを特徴とする一酸化炭素の除去方法。

【請求項2】 前記担体成分が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、メタロシリケートおよびゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素の除去方法。

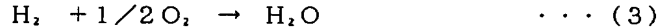
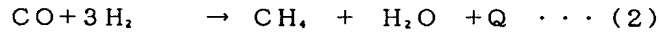
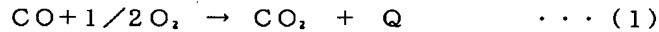
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス中から選択的に一酸化炭素を低減するのに好適な除去方法に関し、特に、燃料電池システムにおける水素製造を行うメタノール改質装置の後流側に好適に用いられるルテニウム系触媒の使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内燃機関の代わり固体高分子型燃料電池(PEFC)を搭載した自動車の研究が広くなされている。固体高分子型燃料電池は水素を高分子膜中をプロトン



【0005】COの選択的な酸化除去の観点からは、(1)の選択酸化反応が起こることが望ましい。しかし、(1)の反応では、酸素を供給するために、通常は空気を導入するので、不要な窒素ガスも系内に導入することになる。また、供給される酸素が過剰だと、原料である水素ガスとの反応を生じることとなるので、酸素量については微妙な制御が要求される場合がある。つまり、酸素系での制御(空気導入系の制御)は難しい場合も多く、回避すべき副反応である水素の酸化反応(3)が起りやすくなってしまう。一方、(2)のメタネーション反応であっても、COを除去する目的は達成される。また、この反応は燃料電池の原料である水素ガスを減少させてしまうものの、反応に際して何ら原料(反応物)を添加する必要がない。つまり、メタノールを改質した得られた水素について、これをメタンに変換することになる。

【0006】本発明者らは、上記問題点を鑑み、選択酸化反応(1)に捕らわれずに、酸素量制御の困難性を回避して、0.2%～0.3%のガス中のCOについて、10ppm程度にまで低減する目的を効率的に達成する方法を、鋭意検討した。その結果、本発明者らは、選択酸化反応と同時に、積極的にメタネーション反応(2)※



ここで、上記反応(4)は、メタノールを改質して水素

※ンで拡散し、これに伴い電子が移動して電気エネルギーを得るものであり、自動車に搭載するには効率的な水素製造装置が必要である。水素製造において、メタノールは、安価な液体燃料の中で容易に化石燃料から合成され、さらに、触媒を用いて比較的容易に水素に転換できる特徴を有する。

【0003】この水素製造において、例えば、水蒸気改質反応によってメタノールを水素ガスに変換するLTS(low temperature shift)装置では、吸熱反応である水蒸気改質反応を促進するため、部分酸化反応を併発させる方法が採用される。この場合、LTS装置における部分酸化反応によって発生してしまう燃料電池本体の被毒物質COについて、このCOを選択的に除去すべく、LTS装置の後段にはCO選択酸化触媒を有するPROx装置が後段に設けられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記PROx装置におけるCO選択酸化において、PROx装置では、COを酸素を導入することによって、二酸化炭素に変換するが、ガス中では水素が大過剰なので、水素の燃焼反応を抑制し、微量COの酸化反応を促進する触媒が必要である。そして、PROx装置内では以下の反応が起こっている。

※を併発させて行う方法により、上記問題点が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

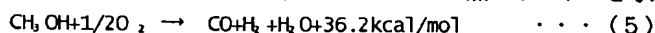
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、水素含有ガス中の一酸化炭素を選択的に低減する除去方法であって、触媒活性成分であるルテニウム金属成分および担体成分からなる触媒に、温度60～350℃、酸素／一酸化炭素のモル比0.01～0.5にて水素ガスを主成分として含むガスを導入することを特徴とする一酸化炭素の除去方法を提供するものである。ここで、前記担体成分は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、メタロシリケートおよびゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。本発明の製造方法によれば、酸素量制御の困難性を回避されて、PROx装置の運転・制御が容易になると共に、燃料電池の原料ガス中の0.2%～0.3%のCOについて、10ppm程度にまで低減する目的を効率的に達成することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】一般に、メタノールから水素を製造するには下記(4)式に示すように、水蒸気改質反応によって最も多量の水素を製造することができる。

50 を得る主反応であるが、かなりの吸熱反応であるため、

反応を促進するには熱エネルギーの供給が有効である。そのため、酸素を添加して、発熱反応である部分酸化反*

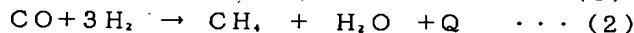
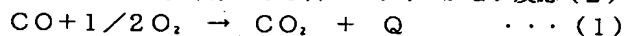


【0009】水素製造に用いられるLTS装置は、メタノール改質触媒によって、メタノール改質を行うための装置である。メタノールと水の供給を受け、通常は上記のような2つの反応の併発によって、メタノールから水素を得るようにしている。しかし、上記反応(5)ではCOを生じてしまい、このCOは燃料電池4の働きを阻*



【0010】一方、燃料電池本体に導入する原料ガスは、通常50ppm以下のCO濃度であることが必要であり、これ以上の濃度では電池が被毒してしまう。そこで、過剰の水素ガス中から微量のCOガスを選択的に酸化して除去する装置(PROx装置)が必要となる。このようなPROx装置では、ガス中の0.3~0.4%のCOについて、更なる低減を目的に上記(1)式の触媒反応を行わせる。これによって、前記反応(6)によりLTS装置2で0.3~0.4%にまで除去された残りのCOは、さらに濃度が低減される。

【0011】PROx装置では、COを含む水素含有ガスに酸素を導入して、二酸化炭素に変換する。ここで選択酸化とは、水素を大過剰に含むガス中からCOを選択的に取り出して酸化・除去することである。水素とCO★



【0013】ここで、(1)の反応は通常100℃程度、(2)の反応は通常150~200℃で進行しやすい。よって、触媒反応の開始当初や触媒装置の入口付近では、(1)の反応が進行するが、反応が進行して発熱(+Q)してきた後には、(2)の反応が起こり始める。特に、触媒装置の後段部分については、(2)のメタネーション反応が起こりやすくなり、COの除去に寄与する。具体的にはPROx装置において、装置入口でガス温度100℃とすると、ガス流れ方向の中間点では100℃以上、例えば150℃付近まで上昇する。つまり、装置の前段で、COの選択酸化反応(1)が行われ、後段でCOのメタネーション反応(2)を行われることにより、PROx装置全体で極めて効率的にCOを除去できる。

【0014】従来の選択酸化のみによるCO除去方法では、CO1モルに対して、酸素量を最低0.5モル導入する必要があったが、本発明の方法では、酸素量が少なくてもCOを除去することができる。例えば、装置の入口部分の温度を上げるために、酸素を僅かに導入するだけでも運転を継続することが可能であり、酸素量を大幅に減らすこともできる。本発明におけるCO除去方法において、触媒を設けた装置に導入されるガスの成分は、酸素(O₂)／一酸化炭素(CO)のモル比0.01~0.5であり、好ましくは0.1~0.5である。ま

* 応(5)を併発させることによって、改質反応を促進するための熱エネルギーを与えている。

※ 害する被毒物質として作用する。そこで、COシフト反応(6)によってCOを除去するようにしており、メタノールから燃料電池の原料である水素を生成すると同時に、副生物であるCOを0.3~0.4%程度にまで減少させる。

★ とでは、水素の方が燃焼しやすいが、そのまま燃焼させてしまうと、燃料電池の燃料として生成した水素が減少してしまう。そこで、不要であるCOのみを選択的に燃焼させ、副反応である水素の燃焼が極力起こらない触媒を用いる必要がある。PROx装置の後流では、燃料電池本体に送られる燃料ガス組成は、60%程度が水素であり、CO濃度は10~20ppm程度にまで減少させる。本発明のCO選択除去方法は、ルテニウム系触媒を用いるPROx装置において、好適に使用される方法を提供するものである。

【0012】本発明の除去方法には、触媒としてはルテニウム系触媒が用いられる。活性金属成分であるルテニウムは、COの選択酸化反応(1)のみならず、COメタネーション反応(2)も行わせるものである。

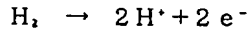
た、触媒入口のガス温度は60~350℃の範囲で広く選ばれるが、好ましくは80~270℃の範囲である。

【0015】用いる触媒担体の種類については、例えばアルミニウム化合物が好適に挙げられるが、これに何ら限定されるものではなく、一般的に担体に用いられる成分ならば広く用いることができる。具体的には、例えば担体成分としては、Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂、TiO₂、メタロシリケートまたはゼオライト等が挙げられる。また、耐熱成分もしくは活性向上成分と考えられるアルカリ金属やアルカリ土類金属、さらには他の白金金属元素や遷移金属を、第3あるいは第4成分として加えることも可能である。このような本発明の除去方法によれば、水素との燃焼反応等が生じてしまう酸素の投入量を減少させることが可能であり、酸素量が少なくてもCOのみを十分に除去できる。

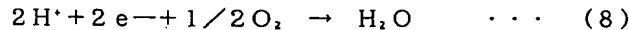
【0016】次に、本発明に係るCO選択除去方法が好適に用いられるPEFC装置について、その実施の形態を説明する。図1は、本発明に係る方法によるPROx装置を含むシステムの一実施の形態に関し、その概要を説明するブロック図である。このPEFC装置1は、LTS装置2、PROx装置3、燃料電池4、蒸発器5及び排ガス燃焼器6を含む。これらの装置は、太い実線で示した定常時ガス流れに沿って機能する。その機能を個々の装置の概要と共に説明する。

【0017】LTS装置は、メタノール改質触媒によって、メタノール改質を行うための装置であり、メタノールと水の供給を受け、通常は上記した3つの反応(4)～(6)の併発によって、メタノールから水素を得るようにしている。

【0018】LTS装置2から流れてくる気体は、空気を加え、PROx装置3に送られる。PROx装置3は上述したように、CO選択酸化触媒によって大過剰の水*



この反応(7)によって生じる H^+ が拡散する。一方、10%の反応を起こさせる。カソード電極8においてカソード電極触媒により、以下※



これらの反応(7)と(8)を合わせて電池反応が構成され、起電力を得ることができる。

【0020】燃料電池4からのオフガスは、蒸発器5に送られる。蒸発器5は、付属する燃焼器により、このオフガス中に20%程度含まれる水素を燃焼触媒により燃焼して、水、メタノールをガス化する機能を果たしている。ガス化した水、メタノールは、前記したように、LTS装置2に送られる。さらに、排ガス燃焼器6では、20

【0021】燃料電池4の入口、燃料電池4、排ガス燃焼器6には、熱交換器9、10、11が設けられており、冷却水源12から、循環ポンプ13によって冷却水が循環される。冷却水は、循環ライン14(点線)中を流れ、このライン14中の温度を図示しない温度センサーで検知する。温度センサーからの温度情報は、制御システムに送られ、流量を適宜コントロールすることにより、PROx装置3、燃料電池4内の温度を適正に保つ。

【0022】さらに、PEFC装置1は、起動システムを備えている。起動時には、予め、水とメタノールを電気ヒータ20で加熱して蒸発させ、バーナ21に送り込む。ここに空気を加え、メタノールの一部を燃焼させ、250℃に昇温させる。昇温した気体にさらに空気を加え、LTS装置2に送り込む。LTS装置2では、上記した反応が起こる。そして、PROx装置3でも前記したように、COを選択的に酸化除去する。なお、PROx装置3は通常、一定の温度以上にならないとCO濃度を十分に低減できないので、装置内が例えば約100℃以上になるまで起動ルートで運転する。定常運転に切り替わると、バーナ21等の使用を止める。PROx装置3からの気体は、燃料電池4に送られ、電気を得る状態となる。以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

【0023】

【実施例】まず、実施例で使用するハニカム触媒1～24を、以下に説明する方法で作製した。

(ハニカム触媒1)水ガラス1号(SiO_2 :30%)5616gを水5429

* 素ガス中からCOを選択的に除去するための装置であり、LTS装置2で0.3～0.4%まで除去された残りのCOは、さらに20ppm以下の濃度にまで低減される。

【0019】PROx装置3からの水素を含む気体は、燃料電池4に送られる。燃料電池4は、アノード電極7にてアノード電極触媒により、以下の反応を起こさせる。



10%の反応を起こさせる。

gに溶解し、この溶液を溶液Aとした。一方、水4175gに硫酸アルミニウム718.9g、塩化第二鉄110g、酢酸カルシウム47.2g、塩化ナトリウム262g、濃塩酸2020gを溶解し、この溶液を溶液Bとした。溶液Aと溶液Bを一定割合で供給し、沈殿を生成させ、十分攪拌してpH=8のスラリーを得た。このスラリーを20リットルのオートクレーブに仕込み、さらにテトラプロピルアンモニウムブロマイドを500g添加し、160℃にて72時間水熱合成し、合成後水洗し乾燥した後、さらに500℃、3時間焼成することにより、脱水された状態において下記表1に示す組成を有する化合物1を得た。

【0024】前記化合物1を40℃で、4Nの NH_4Cl 水溶液に浸漬し、3時間攪拌して NH_4 イオン交換を実施した。イオン交換後洗浄して100℃、24時間乾燥させた後、400℃、3時間焼成することにより結晶性シリケート1を得た。なお、結晶性シリケート1は、前述した表1の組成式におけるNaがHで置換された組成($H_2O \cdot [0.2Fe_2O_3 \cdot 0.8Al_2O_3 \cdot 0.2CaO] \cdot 25SiO_2$)を脱水された状態において有するものであった。

【0025】得られた結晶性シリケート1について、 $CuK\alpha$ 線を用いる粉末X線回折測定を行い、最強線から第15位までのピークの格子面間隔(d値)及び相対強度を下記表2に示す。下記表2から明らかなように、結晶性シリケート1は、 $CuK\alpha$ 線を用いる粉末X線回折において格子面間隔 $3.65 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $3.75 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $3.85 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $10.0 \pm 0.3\text{\AA}$ 及び $11.2 \pm 0.3\text{\AA}$ に最強ピークから第5位までのピークを示し、格子面間隔 $3.0 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $3.3 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $4.25 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $5.6 \pm 0.2\text{\AA}$ 、 $6.0 \pm 0.2\text{\AA}$ および $6.4 \pm 0.2\text{\AA}$ に、第6位～第11位までのピークを示し、かつ $3.05 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $4.6 \pm 0.1\text{\AA}$ 、 $5.7 \pm 0.2\text{\AA}$ および $6.7 \pm 0.2\text{\AA}$ に、第12位～第15位までのピークを示した。

【0026】前記結晶性シリケート1・100部からなる担体に塩化ルテニウム酸(H_2RuCl_6)水溶液を含浸させることにより、Ruを0.4重量部担持させた後、蒸発乾固し、500℃で5時間焼成することにより粉末触媒を得た。この粉末触媒に、バインダーとしてアルミナジル(Al_2O_3 :10%)3部およびシリカゾル(SiO_2 :20部)55部を添加すると共に、水200部を加え、十分攪拌することにより

ウォッシュコート用スラリーを調製した。次いで、コーセライト製モノリス基材(400セル格子目)を前記スラリーに浸漬し、取り出した後、スラリーを吹き払い200℃で乾燥させた。コート量はモノリス基材1リットルあたり150gとし、このコート物をハニカム触媒とする。

【0027】(ハニカム触媒2~12)塩化第二鉄の代わりに塩化コバルト、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化ランタン、塩化セリウム、塩化チタン、塩化バナジウム、塩化クロム、塩化アンチモン、塩化ガリウム及び塩化ニオブを各々酸化物換算で Fe_2O_3 と同じモル数だけ添加すること以外は、前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にし、脱水された状態で下記表1に示す組成を有する化合物2~12を得た。

【0028】各化合物2~12から前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にして結晶性シリケートを得た。各結晶性シリケート2~12は、前述した表1の組成式におけるNaがHで置換された組成を脱水された状態において有するものであった。また、各結晶性シリケート2~12について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いる粉末X線回折測定を行ったところ、最強線から第15位までのピークの格子面間隔および

相対強度は前述した表2で説明したのと同様なものであった。

【0029】各結晶性シリケート2~12から前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にしてハニカム触媒を調製した。

【0030】(ハニカム触媒13~15)酢酸カルシウムの代わりに酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウムを各々酸化物換算で CaO と同じモル数だけ添加すること以外は、前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にし、脱水された状態で下記表1に示す組成を有する化合物13~15を得た。

【0031】各化合物13~15から前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にして結晶性シリケート13~15を得た。各結晶性シリケート13~15は、前述した表1の組成式におけるNaがHで置換された組成を脱水された状態において有するものであった。また、各結晶性シリケート13~15について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いる粉末X線回折測定を行ったところ、最強線から第15位までのピークの格子面間隔および相対強度は前述した表2で説明したのと同様

なものであった。各結晶性シリケート13~15から前述したハニカム触媒1で説明したのと同様にしてハニカム触媒を調製した。

【0032】(ハニカム触媒16)H型のY型ゼオライト粉末に塩化ルテニウム酸水溶液を含浸させることにより、Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法でハニカム触媒を調製した。

【0033】(ハニカム触媒17)H型のモルデナイト粉末に、塩化ルテニウム酸水溶液を含浸させることにより、Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法でハニカム触媒を調製した。

【0034】(ハニカム触媒18)Ca型のA型ゼオライト粉末に、塩化ルテニウム酸水溶液を含浸させることにより、Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法でハニカム触媒を調製した。

【0035】(ハニカム触媒19) γ 型 Al_2O_3 粉末に、塩化ルテニウム酸水溶液を含浸させることにより、Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法でハニカム触媒を調製した。

【0036】(ハニカム触媒20)アナターゼ型 TiO_2 粉末に塩化ルテニウム酸水溶液を含浸させることにより、Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法でハニカム触媒を調製した。

【0037】(ハニカム触媒21,22)正方晶型 ZrO_2 粉末、非晶質 SiO_2 に、塩化ルテニウム水溶液を含浸させることにより、各々Ru0.4重量部を担持させ、粉末触媒を調製した。この粉末触媒からハニカム触媒1で説明したのと同様な方法により、ハニカム触媒を調製した。

【0038】得られたハニカム触媒1~22のイオン交換前の化合物組成、及び担体に担持される金属の種類を下記表1に示す。

【0039】

【表1】

ハニカム 触媒 No.	金属	担体 No.	イオン交換前の化合物組成
1	Ru	1	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
2	Ru	2	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Co ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
3	Ru	3	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Ru ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
4	Ru	4	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Rh ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
5	Ru	5	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2La ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
6	Ru	6	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Ce ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
7	Ru	7	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Ti ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
8	Ru	8	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2V ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
9	Ru	9	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Cr ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
10	Ru	10	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Sb ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
11	Ru	11	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Ga ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
12	Ru	12	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Nb ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO] 25SiO ₂
13	Ru	13	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2MgO] 25SiO ₂
14	Ru	14	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2SrO] 25SiO ₂
15	Ru	15	0.5Na ₂ O・0.5H ₂ O [0.2Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2BaO] 25SiO ₂
16	Ru	16	Y型ゼオライト(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ のモル比5.2)
17	Ru	17	モルデナイト(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ のモル比10)
18	Ru	18	A型ゼオライト(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ のモル比0.5)
19	Ru	19	γ型Al ₂ O ₃
20	Ru	20	アナターゼ型TiO ₂
21	Ru	21	ZrO ₂
22	Ru	22	SiO ₂

【0040】
【表2】

	格子面間隔 (d値)	相対強度
30	11.2±0.3	VS
	10.0±0.3	VS
	6.7±0.2	W
	6.4±0.2	M
	6.0±0.2	M
	5.7±0.2	W
	5.6±0.2	M
	4.6±0.1	W
	4.25±0.1	M
	3.85±0.1	VS
40	3.75±0.1	S
	3.65±0.1	S
	3.3±0.1	M
	3.05±0.1	W
	3.0±0.1	M

VS:非常に強い
S:強い
M:中級
W:弱い
×線源:CuKα

【0041】実施例1～22

0.6%のCO、24%のCO₂、20%のH₂O、0.28%のO₂、1.12%のN₂、および54%のH₂からなる100℃の試料ガスを、触媒群（触媒1～22）10ccにGHSV（gas hourly space velocity）を30,000h⁻¹（ガス量が300Nl/h）にして導入し、一酸化炭素の除去を行い、除去試験中、触媒群出口のCO濃度をND-IR方式のCO計およびFID方式の*

*炭化水素計で連続モニターし、安定となったCO濃度およびCH₄濃度を計測し、その濃度を下記表3に示す。このようなCO除去試験を試料ガスの温度を130℃、160℃、190℃に変更して行い、得られた結果を表3に併記する。

【0042】

【表3】

触媒群出口のCO及びCH₄濃度

	触媒 (金属)	試料ガスの温度に対する 触媒群出口のCO濃度 (ppm)				試料ガスの温度に対する 触媒群出口のCH ₄ 濃度 (ppm)			
		100℃	130℃	160℃	190℃	100℃	130℃	160℃	190℃
実施例1	1 (Ru)	15	8	20	32	500	900	1300	1700
実施例2	2 (Ru)	13	7	15	29	540	680	920	1300
実施例3	3 (Ru)	11	15	13	33	510	710	1000	1200
実施例4	4 (Ru)	12	8	18	35	500	720	950	1200
実施例5	5 (Ru)	11	10	16	34	450	700	950	1400
実施例6	6 (Ru)	13	8	15	33	500	650	990	1300
実施例7	7 (Ru)	11	8	14	32	400	720	1000	1550
実施例8	8 (Ru)	10	16	13	33	420	760	960	1600
実施例9	9 (Ru)	12	7	14	40	410	800	980	1550
実施例10	10 (Ru)	15	10	14	35	530	690	920	1600
実施例11	11 (Ru)	14	8	15	29	450	750	880	1700
実施例12	12 (Ru)	14	10	19	33	520	720	900	1550
実施例13	13 (Ru)	15	18	16	40	450	800	990	1650
実施例14	14 (Ru)	16	12	18	60	500	900	1100	1700
実施例15	15 (Ru)	14	13	19	38	600	800	1100	1800
実施例16	16 (Ru)	16	14	30	34	550	750	1100	1850
実施例17	17 (Ru)	25	19	15	30	450	700	900	1800
実施例18	18 (Ru)	29	13	18	33	400	600	900	1500
実施例19	19 (Ru)	48	34	25	37	480	750	910	1600
実施例20	20 (Ru)	50	25	23	45	450	800	1000	1600
実施例21	21 (Ru)	45	23	40	49	450	810	1050	1550
実施例22	22 (Ru)	50	19	40	60	490	900	1100	1750

【0043】上記実施例1～22に記すように、担持Ru触媒を用いることにより、表3に示すように、PEFCリフォーマ中のCO除去をCO選択酸化反応とCOメタネーション反応の併発反応を生じさせることにより、触媒出口CO濃度を100ppm以下に達成させることができた。本活性評価はO₂ 40 /CO比0.5以下で行ったものであり、CO選択酸化反応とCOメタネーション反応の併発により所定CO濃度までへの低減を実現したものである。

【0044】実施例23～26

実施例1～22に準じて、ハニカム触媒1(10cc)を用いて、下記に実験条件によりCO除去試験を行った。触媒群出口のCO濃度はND-IR方式のCO計で、また炭化水素濃度(CH₄濃度)はFID方式の炭化水素計を用いて連続計測を行

った。試料ガス温度110℃、130℃、160℃、190℃における試験結果を、表4に示す。実施例23では、CO:0.6%、CO₂:24%、H₂O:20%、O₂:0.23%、N₂:0.92%、H₂:54.25%、GHSV:30000h⁻¹、実施例24では、CO:0.5%、CO₂:24%、H₂O:20%、O₂:0.18%、N₂:0.72%、H₂:54.5%、GHSV:30000h⁻¹、実施例25では、CO:0.4%、CO₂:24%、H₂O:20%、O₂:0.18%、N₂:0.72%、H₂:54.7%、GHSV=30000h⁻¹、実施例26では、CO:0.6%、CO₂:24%、H₂O:20%、O₂:0.28%、N₂:0.72%、H₂:54.0%、GHSV:50000h⁻¹、であった。

【0045】

【表4】

触媒1出口のCO及びCH₄濃度

	触媒 (金属)	触媒群出口CO濃度 (ppm)				触媒群出口CH ₄ 濃度 (ppm)			
		110℃	130℃	160℃	190℃	110℃	130℃	160℃	190℃
実施例23	1 (Ru)	38	15	37	80	800	930	1100	1800
実施例24	1 (Ru)	1400	1200	300	30	750	900	1200	1750
実施例25	1 (Ru)	21	13	24	55	610	700	900	1100
実施例26	1 (Ru)	14	12	29	45	650	900	1150	1800

【0046】表4に示す実施例23～26のように、O₂/CO濃度比：0.01～0.5、各CO濃度、GHSV：50000h⁻¹以下において、CO選択酸化反応とCOメタネーションの併発により、広い試験条件においてCO除去が可能であることが確認でき、固体高分子燃料電池に悪影響を及ぼさない有効なCO除去方法を確立することを確認した。

【0047】

【発明の効果】本発明の除去方法によれば、選択酸化反応に捕らわれず、酸素量制御の困難性を回避して、0.2%～0.3%のガス中のCOについて、10ppm程度にまで効果的に低減することができる。そして、PROx装置にて本発明の除去方法を用いれば、燃料電池本体に送られる燃料ガス組成は、主成分の水素とともに、CO濃度は10～20ppm程度にまで減少させる*

*ことができ、燃料電池システム等において好適に用いられる。

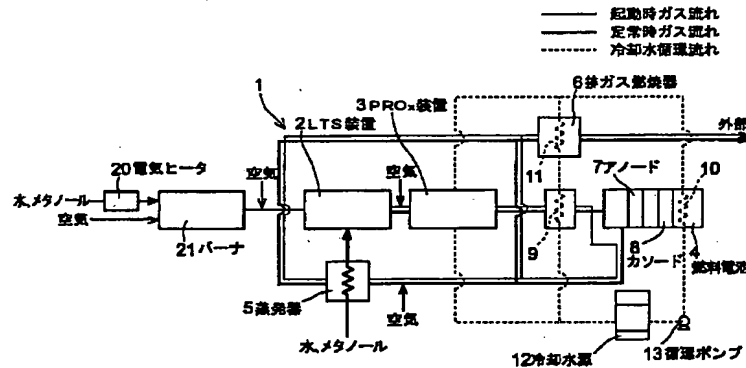
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る一酸化炭素の除去方法が好適に適用されるPEFC装置の一実施の形態を示すブロック図である。

【符号の説明】

- 1 PEFC装置
- 2 LTS装置
- 3 PROx装置
- 4 燃料電池本体
- 5 蒸発器
- 6 排ガス燃焼器

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 0 1 J 29/87

B 0 1 J 29/87

M 5 H 0 2 7

29/88

29/88

M

29/89

29/89

M

C 0 1 B 3/32

C 0 1 B 3/32

A

C 1 0 K 3/04

C 1 0 K 3/04

(9)

特開2002-121008

// H01M 8/06
8/10

H01M 8/06
8/10

G

Fターム(参考) 4G040 EA02 EB31 FA02 FB04 FC07
FE01
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02A BA02B BA04A BA04B
BA05A BA05B BA07A BA07B
BA13B BA15A BA15B BC09B
BC10B BC12B BC13B BC17B
BC26B BC42B BC43B BC50B
BC54B BC55B BC58B BC66B
BC67B BC70A BC70B BC71B
CC32 EA19 FA06 FB14 ZA02B
ZA04B ZA06B ZA37A ZA37B
ZB03 ZB08 ZC02 ZD06 ZF05A
ZF05B
4G140 EA02 EB31 FA02 FB04 FC07
FE01
4H060 AA01 BB08 BB11 FF02 GG02
5H026 AA06
5H027 AA06 BA08 BA17 BA20 CC06
KK48 MM16 MM21